



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**EXTRAÇÃO DE Cu (II) DE SOLUÇÕES ALCÓOLICAS
EMPREGANDO HIDROGEL DE QUITOSANA/EPICLORIDRINA.**

RICARDO PLONCOSKI

Florianópolis

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**EXTRAÇÃO DE Cu (II) DE SOLUÇÕES ALCÓOLICAS
EMPREGANDO HIDROGEL DE QUITOSANA/EPICLORIDRINA.**

RICARDO PLONCOSKI

Trabalho apresentado ao Curso de
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Prof. Valfredo Tadeu de Fávere, PhD – orientador

Florianópolis

2009

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus, Antonio e Lourdes, por entenderem os momentos em que não estava presente e pelo exemplo de vida que vou seguir por toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Marcos, Edson, Daniel e Luciana, por estarem sempre a disposição para me auxiliar e pelas palavras de carinho.

A minha namorada, pelo amor, pela dedicação e por entender a distância por todos esses anos, amo muito você.

Aos meus familiares, em especial ao tio Miro pelo apoio financeiro, ao tio Luiz pela moradia, tia Maria e tio Geraldo pelos almoços e jantas durante todo esse tempo.

Ao professor Valfredo Tadeu de Fávere pela oportunidade de desenvolver o trabalho junto ao grupo Quitech.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos colegas do grupo Quitech, Alexandre Cavalheiro, Caroline Motta, Alexandre Parize, Elaine Carvalho, Bethânia Horts, Denice Vicentini, em especial, Rogério Laus pelo auxílio na utilização do absorção atômica, nas dúvidas e Luciano Vitali pelo auxílio nas dúvidas.

A todos os colegas do curso de Química da UFSC, pela amizade, em especial à Rodrigo Slaviero, Luciana Valgas, Édna Araújo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 POLÍMEROS.....	1
1.2 QUITOSANA.....	2
1.3 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DA QUITOSANA.....	4
1.4 HIDROGÉIS.....	5
1.5 EPICLORIDRINA.....	6
1.6 REAÇÃO DE RETICULAÇÃO QUITOSANA/EPICLORIDRINA.....	6
1.7 COBRE.....	7
1.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	8
2. OBJTEVO.....	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	11
3.1.1 EQUIPAMENTOS.....	11
3.1.2 REAGENTES.....	11
3.1.3 SOLUÇÕES.....	11
3.2 MÉTODOS.....	12
3.2.1 PREPARAÇÃO DO HIDROGEL.....	12
3.2.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DO HIDROGEL EM DIFERENTES SOLVENTES.....	12
3.2.3 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DO HIDROGEL QUITOSANA/EPICLORIDRINA.....	12
3.2.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE – PARÂMETROS DO FAAS.....	13
3.2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE COBRE NO HIDROGEL QUITOSANA/EPICLORIDRINA.....	13
3.2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE COBRE NO HIDROGEL QUITOSANA/EPICLORIDRINA.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL.....	14

4.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DO HIDROGEL EM DIFERENTES SOLVENTES.....	15
4.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO HIDROGEL QUITOSANA/EPICLORIDRINA.....	16
4.4 ADSORÇÃO DE COBRE NO HIDROGEL.....	16
4.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	17
4.5.1 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	18
4.5.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	19
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	21
5. CONCLUSÃO.....	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitosana.....	2
Figura 2 - Estrutura molecular da epicloridrina.....	6
Figura 3 - Reação de reticulação da quitosana/epicloridrina.....	7
Figura 4 - Atomizador de chama do FAAS.....	9
Figura 5 - Representação do monocromador (a) e fotomultiplicador (b).....	9
Figura 6 - Fotografia da (a) solução de quitosana, (b e c) hidrogel.....	14
Figura 7 - Fotografia do hidrogel quitosana/epicloridrina adsorvido de cobre.....	16
Figura 8 - Isoterma de adsorção de Cu^{2+} pelo hidrogel quitosana/epicloridrina.....	17
Figura 9 - Linearização da isoterma de Langmuir.....	19
Figura 10 - Linearização da isoterma de Freundlich.....	21
Figura 11 - Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo.....	22
Figura 12 - Variação da razão da C_t/C_0 de Cu^{2+} em função do tempo.....	22
Figura 13 - Linearização da cinética através do modelo de pseudo-primeira ordem.....	23
Figura 14 - Linearização da cinética através do modelo de pseudo-segunda ordem.....	24

IMPORTÂNCIA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Em processos industriais é importante fazer uso do controle de qualidade para que produtos industrializados entrem no mercado dentro dos padrões estipulados pelos órgãos que normatizam as regras de controle sanitário da produção, da comercialização de produtos e serviços, dos processos, dos insumos e das tecnologias a eles relacionados.

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria é o tratamento do rejeito da produção e traços de contaminantes em produtos comerciais. Os metais estão entre os contaminantes que apresentam grande preocupação devido a sua bioacumulação.

Considerando que os metais não são biodegradáveis, sua remoção apresenta grandes dificuldades. Métodos convencionais para remoção, tais como precipitação química, separação por membrana, evaporação, osmose reversa e eletrólise, tornam-se ineficientes quando os metais estão presentes em nível de traços e em grandes volumes de solução. O uso de adsorventes, tais como carvão ativado e materiais microbianos, tem sido empregado. Entretanto, todas estas técnicas têm suas vantagens e limitações inerentes. Por exemplo, carvão ativado requer agentes complexantes para melhorar sua performance na remoção de materiais inorgânicos. Resinas de troca iônica são eficientes, mas têm custo elevado. Uma alternativa mais eficaz e de baixo custo é a utilização de materiais de origem biológica, chamados de bioadsorventes, dentre os quais destaca-se a quitosana cuja capacidade de remoção está associada à presença dos grupos amino e hidroxila livres, os quais se comportam como sítios de coordenação ao metal (Guinesi et. al., 2007).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo material capaz de adsorver o íon Cu (II) de soluções alcoólicas, utilizando o biopolímero quitosana reticulado com epícloridrina na forma de hidrogel.

Verificando a viabilidade do adsorvente, este poderá ser aplicado em estudos de remoção de metais em destilados e mesmo em álcool combustível.

Palavras-chaves: quitosana, hidrogel, cobre.

1. INTRODUÇÃO

O objetivo da ciência consiste em buscar novas tecnologias e aprimorar as já existentes, a fim de proporcionar maior qualidade e eficiência em produtos ou processos industriais, buscando cada vez mais a preservação de recursos naturais.

O uso de biopolímeros está em ascensão no que se refere a pesquisa utilizando matéria prima natural, tendo em destaque os polissacarídeos, quitina e a quitosana, as quais, por serem polímeros naturais e de fácil obtenção tem uma vasta aplicação em pesquisas científicas.

Em geral, os polissacarídeos são biocompatíveis, biodegradáveis, abundantes na natureza e apresentam numerosas aplicações comerciais devido a sua ampla variedade de propriedades funcionais, que são efetivas em níveis muito baixos de concentração. Além disso, a presença de vários grupos funcionais reativos ao longo da cadeia polimérica favorece interações com outras espécies moleculares, tanto dissolvidas quanto dispersas, podendo ocorrer ligação, quelação, complexação, microencapsulação, emulsificação, floculação, estabilização ou suspensão (Garcia et al., 2008).

1.1 Polímeros

Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 daltons, em cuja estrutura encontra-se repetidas unidades químicas simples, conhecidas como meros. Essas moléculas (polímeros) apresentam características próprias que podem ser diferentes das propriedades que decorrem da natureza química dos átomos ou dos grupos de átomos que as constituem. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma molécula ou de outras, devido a existência de interações intra e inter molecular do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, ou forças de van der Waals.

Em contraste com compostos de baixa massa molar, os polímeros podem apresentar uma grande variação de massa molar que esta diretamente relacionada com o número de repetições da unidade monomérica. Esse grau de repetição da unidade monomérica é denominado de grau de polimerização. Geralmente os polímeros apresentam uma ampla faixa de massa molar, devido a dificuldade de controlar o grau de polimerização durante a síntese.

Devido à elevada massa molar não ocorre, em geral, modificações fundamentais pela entrada ou retirada de alguns átomos ou grupos de átomos.

Quando o polímero apresenta somente um único mero é denominado homopolímero e quando apresenta duas ou mais unidades de repetição diferentes são denominados copolímeros (Crespo, 2007).

1.2 Quitosana

A quitosana é um copolímero (Figura 1) constituído de β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose e β -(1-4)-2-acetamida-2-deoxi-D-glicopirranose, o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza (Tonhi e Plepis, 2002) e é encontrado em alguns microorganismos, mas usualmente é obtido a partir da reação de desacetilação da quitina (Garcia et al., 2008).

Quimicamente, quitina e quitosana estão proximamente relacionadas desde que ambas são polissacarídeos lineares, sendo a diferença também baseada na solubilidade do biopolímero em meio ácido, no qual quitosana é solúvel, diferentemente da quitina, que é insolúvel.

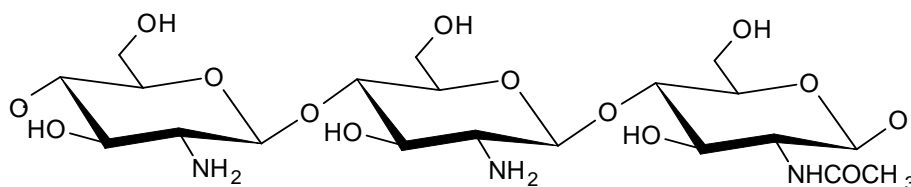


Figura 1: Estrutura química da quitosana

As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 60% de desacetilação, define a entidade química quitosana (Nascimento et al., 2008).

A quitosana, embora insolúvel em água, dissolve em ácidos orgânicos aquosos, por exemplo, ácido acético e fórmico, bem como ácidos inorgânicos, para

dar soluções viscosas. Os grupos amino da quitosana são completamente protonados em $\text{pH} \sim 3$, e as cadeias poliméricas, como são carregadas positivamente, são lançadas separadamente na solução, resultando na dissolução. Quando contra íons polivalentes, por exemplo, sulfato e fosfato estão presentes, a interação iônica entre as cadeias poliméricas pode ocorrer, resultando em um aumento da viscosidade da solução (Mathur e Narang, 1990).

A quitosana nas formas de pó ou de flocos tem sido muito utilizada em processos de adsorção de íons metálicos e corantes. Todavia, nestas formas a quitosana apresenta duas grandes desvantagens: solubilidade em meio ácido, que dificulta sua recuperação, e baixa área superficial, que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) não expostos, diminuindo a velocidade e a capacidade de adsorção. Estes problemas podem ser contornados, respectivamente, promovendo-se a reticulação da cadeia polimérica da quitosana (Nascimento et al., 2008).

Diversas modificações físicas e químicas têm sido desenvolvidas para melhorar a estabilidade química da quitosana em meio ácido, na sua resistência bioquímica e na degradação microbiológica (Arh-Hwang et al., 2007). Desta forma, pode-se preparar produtos com características específicas para determinadas aplicações.

Nos últimos anos, a preparação de derivados de quitosana em meio homogêneo tem sido enfatizada com a justificativa de se controlar melhor a reação e de alcançar estruturas químicas mais uniformes. Através da acetilação da quitosana em meio homogêneo, têm sido obtidos tanto produtos solúveis em água quanto géis, dependendo do grau de acetilação e das condições de preparação do produto (Garcia et al., 2008). A quitosana reticulada com epícloridrina, glutaraldeído, heparina entre outros, vem sendo alvo de estudos, principalmente no que diz respeito a adsorção de metais pesados em efluentes.

A introdução de grupos funcionais exclusivos na matriz polimérica da quitosana aumenta a interação com uma variedade de íons metálicos, melhorando sua seletividade e especificidade, aumentando assim a capacidade de adsorção. Modificações químicas através de agentes reticulantes melhoram a estabilidade do adsorvente em meio ácido e, especialmente, diminuem a solubilidade na maioria dos ácidos orgânicos e minerais (Coelho et al., 2007).

1.3 Aplicações tecnológicas da quitosana

A quitosana possui uma ampla área de atuação nos mais diferentes setores industriais, além de possuir aplicações na área médica e farmacêutica.

No tratamento de efluentes ela é utilizada para aumentar a ação dos coagulantes inorgânicos convencionais como o alumínio.

Quando a quitosana é utilizada no tratamento de águas residuais, provenientes do processamento de alimentos, produz uma pasta de proteína insolúvel altamente nutritiva usada como alimento para o gado.

Na indústria de papel, a quitosana fornece uma valorização da pasta de papel e permite o uso de doses menores de produtos químicos adicionados para manufaturar o papel, resultando em maior economia. O papel produzido com quitosana proporciona uma superfície mais lisa, aumentando a qualidade de impressão no papel (Mathur e Narang, 1990).

A indústria têxtil vem explorando o uso da quitosana para tornar a superfície dos tecidos mais receptivos aos corantes.

O alto desempenho na formação de uma película e as propriedades hidrofílicas da quitosana é o recurso usado pela indústria de cosméticos no desenvolvimento de seus produtos.

A medicina possui diversas aplicações de quitosana e novos materiais baseados neste biopolímero não param de ser desenvolvidos. Como exemplo, podemos citar a pele sintética que consiste em uma espécie de curativo composto de três biopolímeros que tem a função de selar o ferimento das bactérias e ser permeável ao ar e a umidade (Mathur e Narang, 1990).

Uma mistura de quitina e quitosana quando compactada em finos filamentos podem ser usados em suturas cirúrgicas, sem a necessidade de remoção após a cicatrização do ferimento.

Na indústria farmacêutica a quitosana vem sendo utilizada na liberação controlada de fármacos de certos medicamentos em um ambiente específico do organismo por um período determinado de tempo. O material é desenvolvido para que tenha uma resposta excelente, com um mínimo de efeitos colaterais e eficácia prolongada. Desta forma, os sistemas de liberação controlada de fármacos aprimoram a segurança, a eficácia e a confiabilidade da terapia, pois a grande maioria dos fármacos é liberada logo após a administração do mesmo, causando

elevação do nível do mesmo no organismo, para logo após alguns momentos declinar rapidamente (Rodrigues et al., 2006).

1.4 Hidrogéis

A reticulação das cadeias poliméricas origina um hidrogel insolúvel, capaz de absorver e reter grande quantidade de água sem sofrer alteração em sua forma física. Hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais muito similares aos tecidos moles, podem ser moldados em diferentes formas, sejam membranas, bastões ou outras, de acordo com o uso.

Muitas composições poliméricas têm sido utilizadas na fabricação de hidrogéis. Estas composições podem ser divididas entre hidrogéis de polímeros naturais, hidrogéis de polímeros sintéticos e combinação das duas classes. Os sistemas poliméricos mais usuais são à base de polissacarídeos. Dentre os polissacarídeos, a quitosana destaca-se devido a sua abundância na natureza.

O emprego de hidrogéis poliméricos tem desempenhado um papel vital no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de medicamentos, devido a suas propriedades únicas de volume e superfície. Desde os primeiros estudos sobre os usos biomédicos dos hidrogéis, muitos tipos de hidrogéis foram preparados. Estes podem ser desenvolvidos para responder a mudanças de condições ambientais e a extensão desta resposta pode ser controlada. A liberação de medicamentos pode ser controlada através de vários parâmetros, entre os quais se pode citar a variação de pH, da temperatura, do campo elétrico, assim como tipo de solvente e combinação destes.

A formação dos hidrogéis é dependente da concentração do polímero. Como a transição sol-gel é um fenômeno na qual uma solução transforma-se em um gel a partir do estabelecimento de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero pelo agente de reticulação de tal modo a culminar na formação de uma rede continua por todo o sistema, em soluções muito diluídas não ocorre um número de intercrossamentos de ligações efetivos para provocar a transição solução/gel (Ginani et al., 1999).

1.5 Epicloridrina

A epicloridrina (Figura 2) é usada na produção de glicerina e como agente de endurecimento em manufatura de plásticos e de outros polímeros, alguns dos quais são usados nos sistemas de distribuição de água. É ainda usada nas indústrias de papel e farmacêutica e como agente fumegante no combate a insetos.

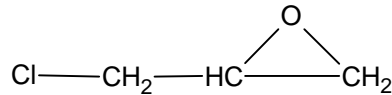
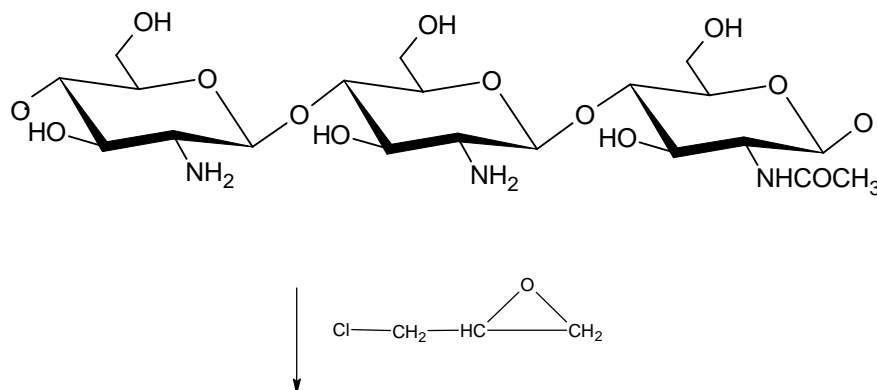


Figura 2: Estrutura Molecular da Epicloridrina.

É também um contaminante muito poderoso e um exemplo de contaminação é seu uso como agente clarificante durante o processo de tratamento de água. Quando adicionada a água, a epicloridrina coagula, permitindo a remoção dos sólidos suspensos existentes na água bruta. No entanto, é possível que algumas moléculas de epicloridrina não sofram o processo de coagulação, permanecendo na água como contaminante (Ginani et al., 1999).

1.6 Reação de Reticulação Quitosana/Epicloridrina

A reação de reticulação da quitosana com epicloridrina (Figura 3) ocorre após o rompimento do anel epóxi da epicloridrina seguido de uma substituição nucleofílica, sendo que a reação mostra apenas a substituição na hidroxila menos impedida estericamente. Este processo, no entanto, não é comprovado devido ao grande número de hidroxilas presentes na molécula de quitosana e pela estrutura do hidrogel ser tridimensional, a reação de reticulação pode ocorrer em várias hidroxilas.



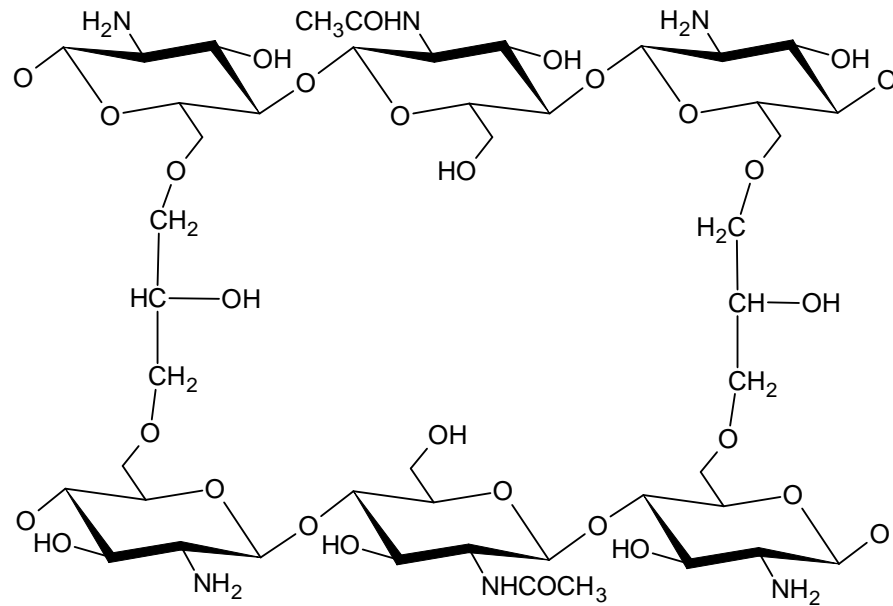


Figura 3: Reação de reticulação da Quitosana/Epicloridrina.

1.7 Cobre

O cobre é um metal largamente distribuído na natureza e um dos poucos metais que ocorrem no estado puro, sendo também um elemento essencial. No corpo humano há uma quantidade aproximada de 80 mg de Cu, parte da qual é requerida para o funcionamento de enzimas, tais como a superóxido dismutase, a citocromo oxidase, a lisina oxidase, dentre outras.

A toxicidade desse metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui, tal qual o ferro, de catalisar a formação do radical hidroxil. Além do mais, grupamentos tióis são facilmente oxidados pelo ataque direto de metais de transição como o Cu, formando tioradicaís. Essa capacidade oxidativa do cobre tem sido utilizada com frequência em experimentos *in vitro* com o objetivo de induzir oxidação em lipoproteínas de baixa densidade (Benassi, 2004).

O cobre apresenta um papel funcional nos seres humanos, o qual encontra-se distribuído em praticamente todo organismo sob diferentes concentrações. Apesar da grande importância no corpo humano, seu excesso no organismo é nocivo, pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas. O metal é encontrado em carnes, frutos do mar, em muitos vegetais, cereais e nozes.

O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a doenças como

epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, doença de Wilson bem como à perda de paladar (Lima et al., 2006).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um nível máximo de 2 mg L⁻¹ em água potável, mesmo valor adotado na União Européia. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) tem estabelecido um limite de 1,3 mg L⁻¹, contudo, a exposição em níveis superiores ao limite máximo, em curtos períodos, pode causar distúrbios gastrointestinais e, em longos períodos, causa danos aos rins e ao fígado (EPA, 2009).

O cobre é amplamente empregado na indústria de confecção de destiladores, sabidamente conduz à contaminação do destilado por íons cúprico. A legislação brasileira limita o teor de cobre em bebidas destiladas em 5 mg L⁻¹, entretanto a legislação de outros países não tolera mais que 2 mg L⁻¹ de cobre nos destilados alcoólicos. Embora nesta concentração o cobre não possa ser considerado como tóxico, a sua presença contribui para ressaltar o sabor ácido na bebida. Além disto, contrariamente aos polifenóis, substâncias consideradas protetoras por seu caráter redutor, os íons cobre (II) facilitam os processos oxidativos (Cardoso et. al., 2003).

Na busca de soluções para controlar a contaminação do destilado por Cu²⁺, destiladores de colunas de aço inox e porcelana têm sido utilizados na indústria de aguardente. Entretanto, observou-se que a ausência de cobre no destilador e/ou nas colunas conduz a um defeito organoléptico no produto, o qual apresenta aroma típico de sulfetos.

1.8 Espectroscopia de Absorção Atômica.

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável, podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda (Vogel, 1981). AAS é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas.

A fonte mais utilizada para as medições de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco. Consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico apoiado

em um tubo de vidro que contém gás inerte como, por exemplo, o argônio. O cátodo é feito com o elemento a ser analisado.

É preciso calor para gaseificar a amostra. O calor é gerado a partir de uma chama ou forno de grafite. A AAS por chama pode analisar apenas soluções, ao passo que o AAS com forno pode analisar soluções e amostras sólidas. Um atomizador de chama (Figura 4) consiste em um nebulizador que transforma a amostra em um aerosol que alimenta o queimador (Vogel, 1981).

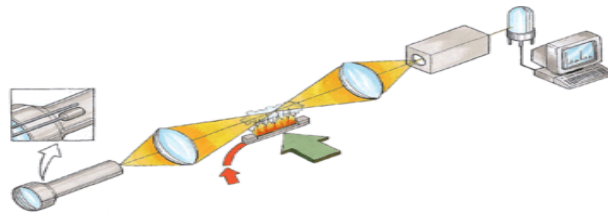


Figura 4: Atomizador de chama do FAAS.

Um atomizador eletrotérmico oferece alta sensibilidade porque atomiza a amostra rapidamente. A atomização ocorre assim que a amostra entrar em contato com a chama, ocorrendo assim a elevação do íon a um estado excitado. São utilizadas duas correntes de gás inerte. O gás, geralmente usado é uma mistura de ar - acetileno ou óxido nitroso - acetileno.

Utiliza-se um monocromador para isolar um feixe estreito de comprimento de onda e um fotomultiplicador converte a luz em sinais elétricos como ilustrado na Figura 5.



Figura 5: Representação do monocromador (a) e fotomultiplicador (b).

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova maneira de preparação de hidrogéis, formados a partir de um polímero natural (quitosana) e epicloridrina, e avaliar sua eficiência na remoção de Cu^{2+} em soluções alcoólicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar a preparação dos sistemas que formam hidrogéis de quitosana com epicloridrina;
- Determinar algumas propriedades dos sistemas que formam hidrogéis tais como: estabilidade com diferentes solventes, estabilidade em função do tempo, estabilidade da cor do gel obtido, densidade, etc.
- Determinar a relação da massa do polímero e massa de água em uma amostra do hidrogel formado, através do processo de liofilização.
- Analisar os dados experimentais de adsorção do Cu^{2+} empregando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.
- Testar modelos cinéticos de adsorção para determinar o mecanismo de adsorção.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais e Reagentes

3.1.1 Equipamentos

As pesagens das amostras de quitosana foram realizadas em uma balança analítica da marca Boeco, modelo Germany.

Para a preparação do hidrogel foi utilizado um agitador magnético com aquecimento da marca Velp Scientifica, modelo ARE.

A determinação da relação de massa do polímero e massa de água foi feita utilizando um liofilizador da marca Terroni, modelo Enterprise.

Análises da isoterma e cinética de adsorção foram realizadas com a utilização de uma incubadora mini shaker da marca Marconi, modelo MA 832.

Uma estufa da marca Quimis, modelo Q.317 B242, foi utilizada para a evaporação do solvente (etanol) após os experimentos de adsorção.

Para determinação da concentração de cobre usou-se um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da marca Varian, modelo SpectrAA 50 equipado com um atomizador de chama ar-acetileno e lâmpada de cátodo oco HLA-4S.

3.1.2 Reagentes

O biopolímero quitosana foi fornecido pela Purifarma Distribuidora Química Farmacêutica, com grau de desacetilação de 90%, epicloridrina da marca Synth, cloreto de cobre (II) da marca Vetec e solução padrão de Cu (II) 1000 mg L⁻¹ da Merck.

Os demais reagentes utilizados foram todos de grau analítico.

3.1.3 Soluções

Solução de Quitosana

Para a preparação do hidrogel foram testadas várias quantidades de quitosana dissolvidas em ácido acético 1% (v/v), com uma leve homogeneização, seguido de repouso de 24 horas para uma dissolução completa do polímero.

Solução de CuCl_2

Para a preparação da solução alcoólica de cloreto de cobre coletou-se uma massa do frasco, da qual, retirou-se toda a água com o auxílio do liofilizador. Em seguida diluiu-se o cloreto de cobre anidro em etanol para obter-se uma solução de 1000 mg L^{-1} , sendo a concentração confirmada através de leitura no FAAS.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação do hidrogel

Para a preparação do hidrogel, utilizou-se a solução de quitosana citada no item 3.1.3 e a esta foram adicionados 10 mL de epicloridrina. Sob agitação e devidamente coberto com filme de PVC para evitar a evaporação do solvente, o béquer foi colocado em banho-maria a uma temperatura de aproximadamente $95 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma faixa de 25-30 minutos. Após o período de tempo determinado a solução viscosa apresentou consistência, o que caracteriza a formação do hidrogel. O béquer então, foi retirado do banho e armazenado em geladeira.

3.2.2 Determinação da estabilidade do hidrogel em diferentes solventes

Amostras de aproximadamente 300 mg do hidrogel foram colocadas em contato direto com diferentes solventes para determinação visual de alterações de tamanho e cor do hidrogel. Os solventes utilizados são demonstrados na seção 4.2.

3.2.3 Determinação da densidade do hidrogel quitosana/epicloridrina

Após a realização do teste de estabilidade do hidrogel nos diferentes solventes, determinou-se o que menos alterou a forma do gel e a partir deste realizou-se a determinação da densidade do hidrogel.

Foram realizadas cinco medidas utilizando iguais volumes de solvente e massa do hidrogel de aproximadamente 170 mg. Das cinco medidas fez-se a média e determinou-se a densidade do hidrogel em etanol.

3.2.4 Determinação da concentração de cobre – Parâmetros do FAAS.

Tabela 1 - Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração de cobre (II) nas amostras por FAAS.

Condições de trabalho	Cu ²⁺
Corrente da lâmpada	5,0 mA
Combustível	Acetileno
Oxidante	Ar
Comprimento de onda	324,8 nm
Faixa de concentração de trabalho	0 – 3 mg L ⁻¹

3.2.5 Isotermas de adsorção de cobre no hidrogel quitosana/epicloridrina

Foram pesados amostras de aproximadamente 200 mg do hidrogel de quitosana com epicloridrina e colocadas em contato com 25 mL de uma solução alcoólica contendo diferentes concentrações do íon Cu²⁺, onde permaneceram durante 24 horas a 25 °C e sob agitação de 200 rpm.

Após o período de 24 horas em contato com a solução contendo cobre, alíquotas de 80-200 µL foram coletadas dos Erlenmeyers e transferidas para tubos de ensaio onde a solução alcoólica foi evaporada em estufa.

Com o solvente totalmente evaporado, o resíduo de cobre no tubo, foi diluído em ácido nítrico 1% (v/v). A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final empregando a equação 1 demonstrada abaixo:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida em mg g⁻¹, C_i é a concentração inicial em mg L⁻¹, C_f é a concentração final em mg L⁻¹, V é volume da solução em litros e m é a massa de hidrogel em grama.

3.2.6 Cinética de adsorção de cobre no hidrogel quitosana/epicloridrina

Para a realização da cinética de adsorção, pesou-se uma amostra de aproximadamente 200 mg do hidrogel. O gel foi colocado em contato com 50 mL da solução contendo 100 mg L^{-1} de Cu^{2+} sob agitação de 200 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alíquotas de 400 μL foram coletadas em diferentes intervalos de tempo e o procedimento para a leitura da concentração de cobre foi o mesmo do item anterior.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Hidrogel

Partindo de quantidades diferentes e da solubilização da quitosana em ácido acético 1% (v/v), e realizando todos os procedimentos descritos anteriormente obteve-se o hidrogel, sendo que a otimização do hidrogel foi obtida com porcentagem de 4% (m/v).

Para a determinação da formação do hidrogel basta a observação da transição solução/gel. A mudança do estado viscoso para o estado gelatinoso caracteriza a formação do hidrogel (Figura 6).

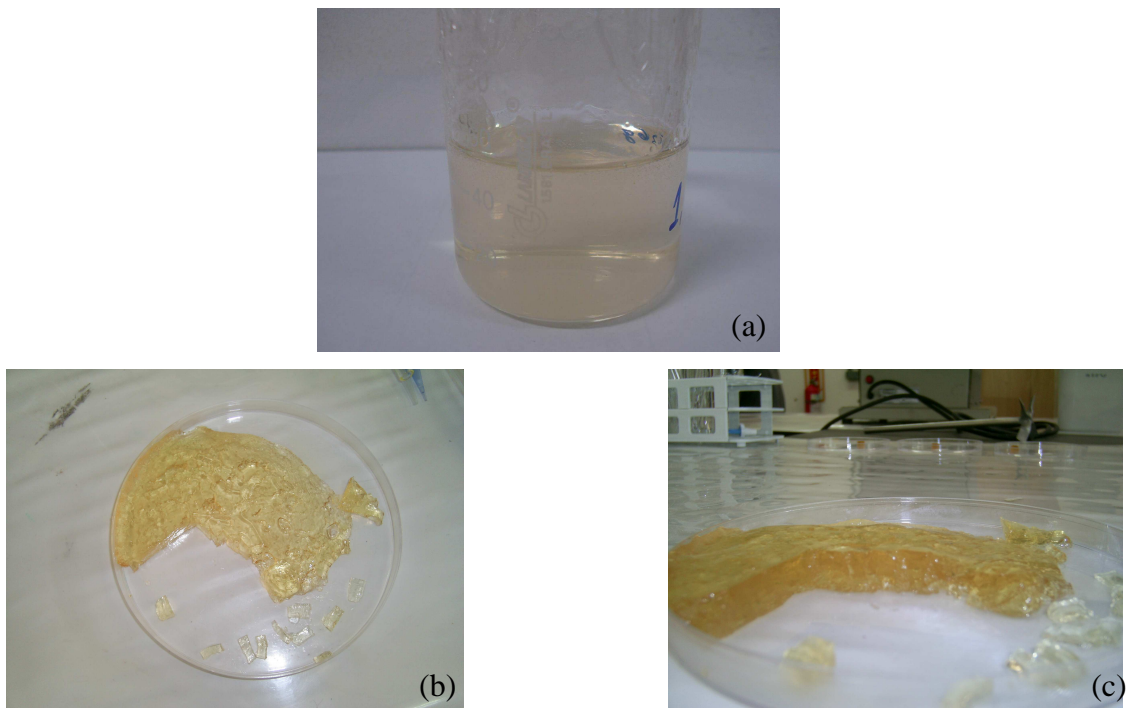


Figura 6: Fotografia da (a) solução de quitosana, (b e c) hidrogel.

Um dos fatores que mais influenciam na formação do hidrogel é a temperatura. Observou-se que para temperaturas próximas a 70 °C, ocorria reticulação parcial das cadeias poliméricas e o gel não apresentava boa consistência e o tempo de reticulação tornava o preparo do hidrogel inviável. Obteve-se uma boa consistência e ótimo tempo de reticulação elevando-se a uma temperatura próxima a 95 °C.

4.2 Determinação da estabilidade do hidrogel em diferentes solventes

O teste de estabilidade foi realizado com o objetivo de verificar alterações de massa e cor do hidrogel quando colocado em contato direto com diferentes tipos de solventes.

Os solventes utilizados e suas respectivas concentrações, bem com os parâmetros analisados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Resultado do teste de estabilidade e seus respectivos solventes.

Tubo	M_{gel}^0 (g)	Solvente	[] _{solvente}	M_{gel}^F (g)	M_{gel}^F/M_{gel}^0	Cor/inchamento
1	0,2292	H ₂ O	-	2,2101	9,64267	Incolor/inchou bem
2	0,2270	NaNO ₃	1,0 M	0,0953	0,41982	Branco/diminuiu
3	0,3485	NaNO ₃	0,1 M	0,9571	2,74634	Incolor/inchou bem
4	0,3128	NaCl	1,0 M	0,2316	0,74040	Branco/diminuiu
5	0,3193	NaCl	0,1 M	0,7854	2,45975	Incolor/inchou bem
6	0,3047	H ₂ SO ₄	1,0 M	0,7834	2,57105	Incolor/inchou pouco
7	0,3806	H ₂ SO ₄	0,1 M	1,0230	2,68786	Incolor/inchou bem
8	0,4158	HCl	1,0 M	1,0228	2,45983	Incolor/inchou pouco
9	0,3447	HCl	0,1 M	1,8991	5,50942	Incolor/inchou pouco
10	0,5776	ETOH	-	0,6382	1,10491	Amarelinho/enrijeceu
11	0,3606	Ac. Acét.	1%	5,4031	14,9836	Incolor/inchou muito
12	0,4220	METOH	-	1,1912	2,82274	Amarelinho/enrijeceu
13	0,3895	Hexano	-	0,3536	0,90783	Amarelo/alter. pouco

Os melhores resultados de estabilidade foram obtidos com a utilização de solventes orgânicos, pois foi onde apresentou as menores alterações de massa e cor. Com destaque para o etanol, onde o hidrogel apresentou enrijecimento em sua estrutura.

4.3 Determinação da densidade do hidrogel quitosana/epicloridrina

Após os estudos de estabilidade, definiu-se o solvente a ser utilizado. Optou-se pelo etanol, devido à menor toxicidade e baixo custo com relação aos demais solventes orgânicos.

O valor da densidade obtido foi de $0,855 \text{ g cm}^{-3}$.

4.4 Adsorção de cobre no hidrogel

A quitosana comporta-se como um polieletrólito catiônico em meio ácido com pKa em 6,2. De fato, a quitosana é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e minerais devido à formação de sais pela protonação dos grupos amino. A viscosidade do gel de quitosana obtido tende a aumentar com o decréscimo de pH na presença de ácido acético (Guinesi et al., 2007).

A quitosana apresenta alto potencial de adsorção de íons metálicos devido a presença de grupos hidroxila e amina presentes na cadeia polimérica, que serve como sítios quelantes para o cátion metálico, no caso o Cu^{2+} . A Figura 7 ilustra a aparência do gel após a adsorção. A coloração verde do hidrogel confirma a alta afinidade do Cu^{2+} pelo hidrogel.



Figura 7: Fotografia do hidrogel quitosana/epicloridrina adsorvido de cobre.

4.5 Isoterma de adsorção

A quantidade de cobre adsorvido no hidrogel foi obtida a partir da concentração do íon Cu^{2+} na solução, antes e depois do contato com o hidrogel.

A isoterma de adsorção relaciona a quantidade adsorvida de cobre no hidrogel com a quantidade remanescente de cobre em solução. Foi observada uma diferença significativa na adsorção quando se compara o hidrogel com a quitosana pura (Figura 8). A proporção do polímero foi determinada pela liofilização do hidrogel, obtendo assim uma relação de 91% em massa de água e 9% em massa do biopolímero.

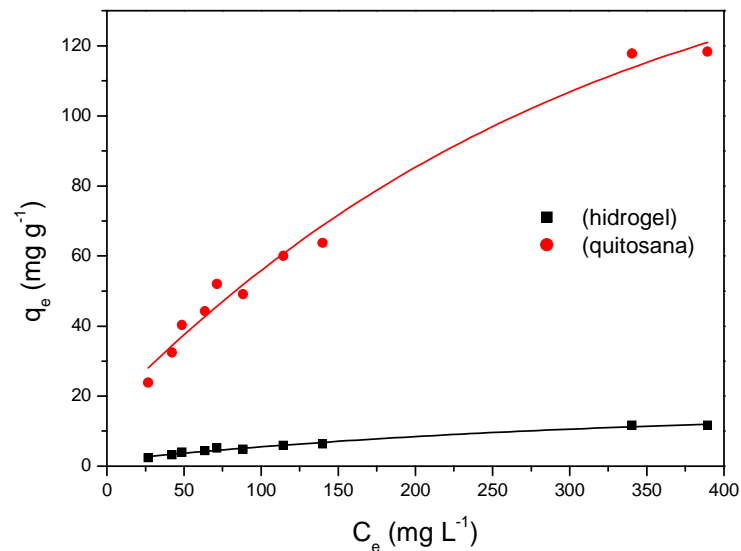


Figura 8: Isoterma de adsorção de Cu^{2+} pelo hidrogel quitosana/epicloridrina.

É possível avaliar o comportamento do sistema em estudo quanto ao modelo isotérmico de adsorção a partir da correlação dos dados experimentais na condição de equilíbrio com equações teóricas, as quais descrevem uma interação específica entre os íons Cu^{2+} e a quitosana. Estas equações estão descritas na literatura conforme os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

4.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. E este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Supõe-se que haja uma superfície uniforme para o adsorvente com sítios de adsorção energeticamente iguais.

A teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (Souza et. al., 2007).

A equação de Langmuir é representada pela equação 2:

$$q = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Em que, q_{\max} é a capacidade máxima de saturação da superfície do adsorvente em mg g^{-1} ou a saturação da monocamada de adsorvato no adsorvente e onde C_e é a concentração de equilíbrio em mg L^{-1} , K_L é constante de Langmuir, que indicam a afinidade do adsorvente pelo metal (Spinelli, 2005).

Para determinação dos parâmetros de adsorção a isoterma foi colocada na forma linear. A equação 3 apresenta a forma linearizada da equação de Langmuir, para obtenção dos parâmetros de adsorção.

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \left(\frac{1}{k_L q_{\max}} \right) + \left(\frac{1}{q_{\max}} \right) C_e \quad (3)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1} .

A figura 9 ilustra a linearização da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cu^{2+} pelo hidrogel e quitosana.

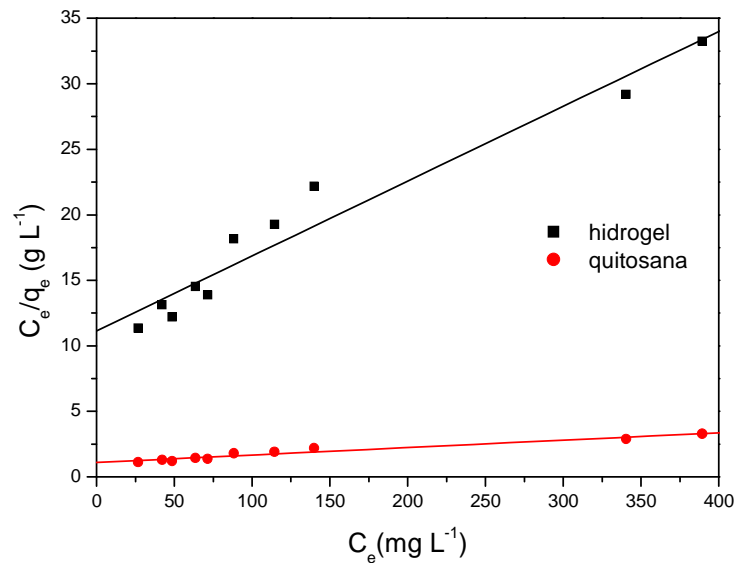


Figura 9: Linearização da isoterma de Langmuir.

As equações lineares apresentaram coeficiente de correlação (R^2) para o hidrogel e para a quitosana de 0,952. A constante de Langmuir (k_L) para a linearização é $5,13 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$ e a capacidade máxima de saturação $q_{\text{máx}}$ igual à $17,5 \text{ mg g}^{-1}$ para o hidrogel e 176 mg g^{-1} para a quitosana.

Como modelo de Langmuir não apresentou uma boa correlação linear, assim o modelo de Freundlich foi aplicado.

4.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é largamente recomendada para estudos em superfície heterogênea, entretanto, este modelo não converge com a lei de Henry em baixas concentrações do adsorvato, ou seja, em baixa cobertura da superfície do adsorvente, portanto não descreve adequadamente o equilíbrio quando $q \rightarrow 0$ (McKay, 1996).

Esta isoterma descreve a adsorção em superfícies “amorfas”, onde a quantidade adsorvida é a somatória da adsorção em todos os sítios, cada um possuindo uma energia de ligação.

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamadas. A

equação 4, de Freundlich prediz que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumentará tanto quanto aumentar a concentração do adsorvato na solução:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1} , C_e é a concentração de equilíbrio em mg L^{-1} , K_F e $1/n$ são as constantes de Freundlich, K_F (L mg^{-1}) representa a afinidade do adsorvente pelo metal e $1/n$ (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os valores de $1/n$ variam entre 0 e 1. Quanto mais heterogênea a superfície, mais o valor de $1/n$ se aproximará de zero (Justi, 2006). A magnitude do expoente n indica se a isoterma é favorável e informa a capacidade do adsorvente. Valores de $n > 1$ representam uma adsorção favorável.

Diferentemente do modelo de Langmuir, Freundlich considera o bioadsorvente na forma de sítios heterogêneos, nas quais os sítios de adsorção apresentam diferentes energias de ligação com o metal.

O modelo pode ser aplicado a adsorções não-ideais em multicamadas, e é expressa pela equação 5:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

A Figura 10 ilustra a linearização da isoterma de Freundlich.

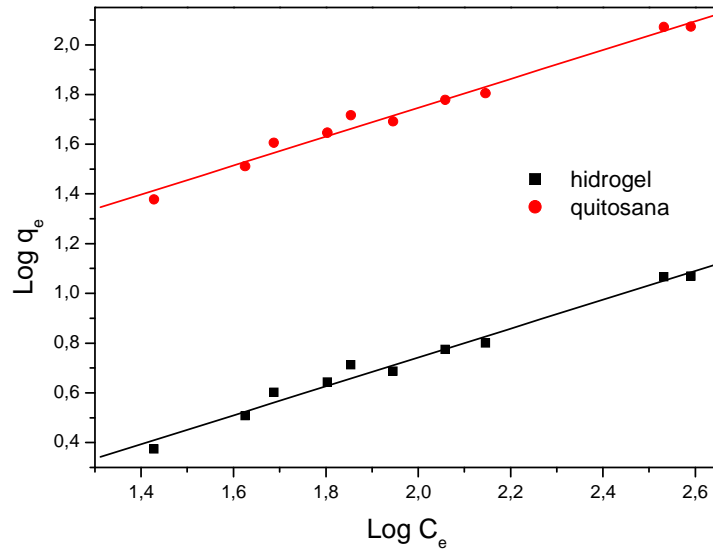


Figura 10: Linearização da isoterma de Freundlich.

As equações lineares forneceram um coeficiente de correlação (R^2) para o polímero e para o hidrogel igual à 0,981.

A partir da linearização da isoterma obteve-se o valor de k_F de 0,380 mg de Cu^{2+} por grama de hidrogel. Quando se analisa a isoterma em relação somente a quitosana pura a capacidade é significativamente maior, 3,84 mg de Cu^{2+} por grama de quitosana. O valor de $1/n$ foi de 0,581 para a quitosana e para o hidrogel, demonstrando que a superfície é heterogênea apresentando mais de um sítio de adsorção. O valor de n foi de 1,72, demonstrando que o hidrogel possui uma adsorção extremamente favorável.

4.6 Cinética de adsorção

O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi determinado através do estudo da cinética de adsorção.

Amostras de soluções foram coletas em diferentes intervalos de tempo. A Figura 11 demonstra a relação da concentração de Cu^{2+} em solução função do tempo.

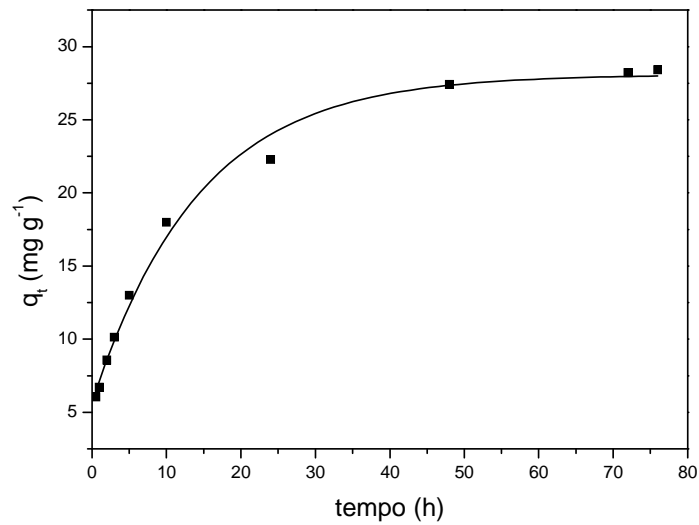


Figura 11: Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo.

A Figura 12 mostra que a velocidade de adsorção nas primeiras horas é rápida e o equilíbrio é alcançado em 76 horas.

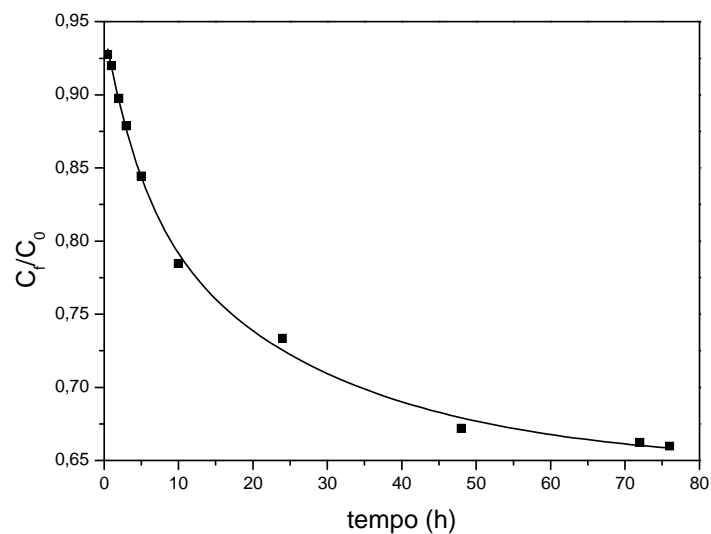


Figura 12: Variação da razão da C_t/C_0 de Cu^{2+} em função do tempo.

Para investigar o mecanismo de adsorção modelos cinéticos são geralmente utilizados para testar os dados experimentais. Equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser utilizadas assumindo que as concentrações medidas são iguais as concentrações de superfície. O modelo de Lagergreen para a primeira ordem é:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ads} (q_e - q) \quad (6)$$

onde q (mg g^{-1}) é a quantidade de íons metálicos adsorvidos pelo adsorvente no tempo t e k_1 (h^{-1}) é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem. A forma integrada da equação 6 é:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ads}}{2,303} t \quad (7)$$

q_e é o equilíbrio de absorção, é extrapolada a partir dos dados experimentais no momento $t = \text{infinito}$. Uma linha reta do $\log(q_e - q)$ versus t sugere a aplicabilidade deste modelo cinético. Os valores de q_e e k_1 podem ser determinados a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

A linearização empregando o modelo de pseudo-primeira ordem é ilustrada na Figura 13. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,996.

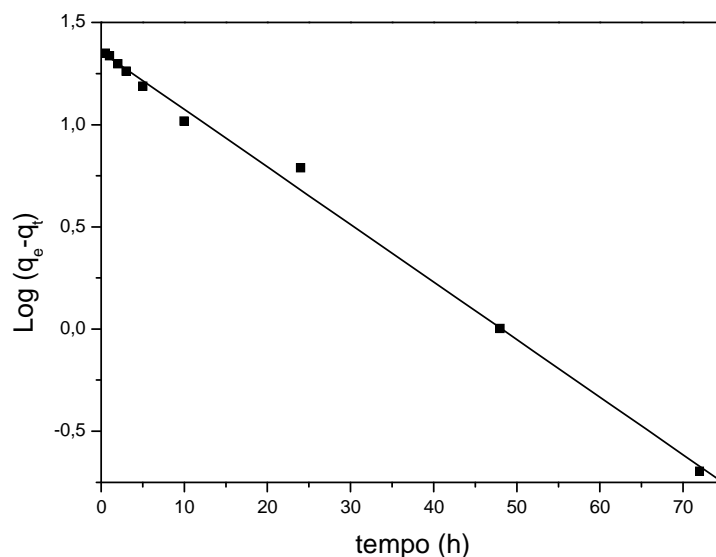


Figura 13: Linearização da cinética através do modelo de pseudo-primeira ordem.

Em muitos casos a equação de Lagergreen do modelo cinético de primeira ordem, não se ajusta a toda a faixa de tempo de contato e é geralmente aplicável na etapa inicial do processo de adsorção (Molina, 2009).

Calculando-se os parâmetros da linearização obtemos, q_e igual à 22,7 mg g⁻¹, com erro relativo de 25,1% e a constante de adsorção k_1 igual à 64,8 x 10⁻³ h⁻¹.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expresso como:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ads}(q_e - q)^2 \quad (8)$$

onde $k_{2,ads}$ é a constante da adsorção de segunda-ordem. A forma integrada da equação 8 é:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ads}t \quad (9)$$

A equação 9 pode ser reorganizada e linearizada para obter:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (10)$$

A linearização empregando o modelo de pseudo-segunda ordem é ilustrada na Figura 14.

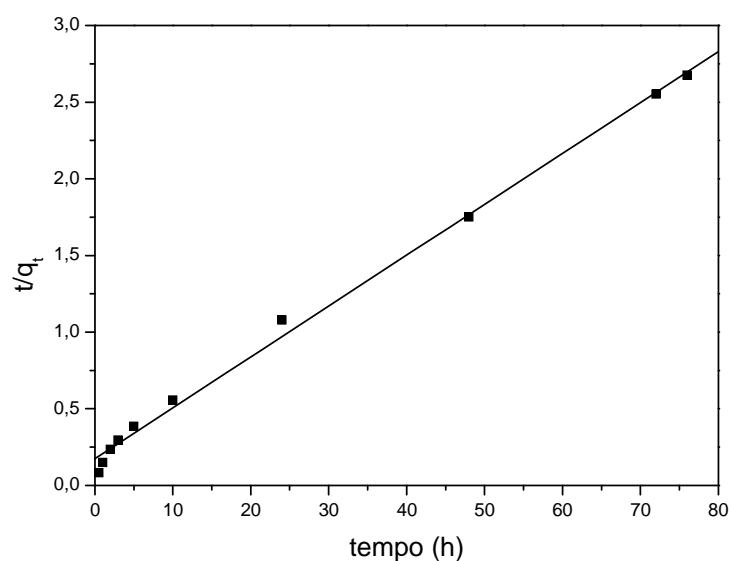


Figura 14: Linearização da cinética através do modelo de pseudo-segunda ordem.

O gráfico t/q versus t deve dar uma reta se o modelo cinético é de pseudo-segunda ordem, e pode ser determinado q_e e k_2 a partir do coeficiente angular e linear da reta respectivamente. É importante que para a aplicação deste modelo experimental a estimativa de q_e não é necessária. O gráfico forneceu excelente linearidade com um valor de R^2 foi 0,996. Comparando os valores experimentais de q_e ($q_e = 28,4 \text{ mg g}^{-1}$) com o valor obtido do coeficiente angular da reta ($q_e = 30,1 \text{ mg g}^{-1}$) mostraram boa concordância, com um erro relativo de 5,65 %, respectivamente.

A constante da adsorção de pseudo-segunda ordem k_2 é igual à $6,32 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Analisando os dois modelos cinéticos testados para ajustar os dados experimentais ficou observado que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo indica que o mecanismo de adsorção é uma quimiossorção e a velocidade de adsorção depende da quantidade adsorvida em equilíbrio e da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente.

5. Conclusão

Neste trabalho, foi realizado um estudo de adsorção de Cu^{2+} utilizando hidrogel de quitosana/epicloridrina como adsorvente.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram interpretados empregando o modelo de isoterma de Freundlich. A capacidade máxima de saturação das multicamadas foi 0,38 mg de Cu^{2+} por grama de hidrogel. Quando se analisou a isoterma em relação somente a quitosana a capacidade é significativamente maior 38,4 mg de Cu^{2+} por grama de quitosana, ou seja, aproximadamente 100 vezes maior.

Dois modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo que pelo parâmetro calculado (R^2) não foi possível definir qual o melhor modelo a ser aplicado, com isso definiu-se pelo menor erro relativo apresentado, demonstrado pela cinética de pseudo-segunda ordem.

6. Referências Bibliográficas

1. GARCIA, R. B.; da SILVA, D. L. P.; COSTA, M.; RAFFIN, F. N.; RUIZ, N. M. S. *Avaliação de géis obtidos a partir da acetilação da quitosana em meio heterogêneo*. **Quim. Nova**, v. 31, Nº 3, p. 486-492, 2008.
2. CRESPO, J. S.; **Materiais Poliméricos: Estudos das propriedades Físico-Químicas e Aplicações para Imobilização de Enzimas**. Novembro, 2007.
3. TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. *Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana*. **Quim. Nova**, v. 25, Nº 6, p. 943-948, 2002.
4. MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. *Chitin and Chitosan, versatile polysaccharides from marine animals*. **Journal of Chemical Education**, v. 67, Nº 11, p. 940, 1990.
5. MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. *Chitin and Chitosan, versatile polysaccharides from marine animals*. **Journal of Chemical Education**, v. 67, Nº 11, p. 941-942, 1990.
6. RODRIGUES, I. R.; FORTE, M.M.C.; CASTAGNO, K.; AZAMBUJA, D.S. *Síntese e Caracterização de Redes Poliméricas Híbridas (HPNs) baseadas em Quitosana/PVA para liberação de Amoxicilina*. **17º CBECIMat**, p.7994-7995, 2006.
7. ARH-HWANG, C.; SHENG-CHANG, L.; CHIA-YUAN, C.; CHIA-YUN, C. *Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin*. **Journal of Hazardous Materials**, p. 1-8, 2007.
8. COELHO, T.C.; LAUS, R.; MANGRICH, A.S.; de FÁVERE, V.T.; LARANJEIRA, M.C.M. *Effect of heparina coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions*. **Reactive & Functional Polymers**, Nº 67, p. 468-475, 2007.
9. GINANI, M. F.; NAVARRO, M. V.; do NASCIMENTO, E. G.; de OLIVEIRA, U. O. B. *Estudo da influência da natureza de reticulantes e aditivos orgânicos sobre o comportamento de géis de quitosana*. **Quim. Nova**, v.22, Nº 6, p.801-803, 1999.
10. NASCIMENTO, R. F.; DIAS, F.S.; QUEIROZ, D. C.; LIMA, M.B. *Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana*. **Quim. Nova**, v.31, Nº 1, p. 160-163, 2008.
11. GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico*. **Quim. Nova**, v.30, Nº 4, p. 809-814, 2007.
12. CARDOSO, D. R.; NETO, B. S. L.; FRANCO, D. W.; do NASCIMENTO, R. F. *Influência do material do destilador na composição química das águas ardentes de cana. Parte II*. **Quim. Nova**, v.26, Nº 2, p. 165-169, 2003.
13. SPINELLI, V. A. **Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo (VI), molibdênio (VI) e silênio (VI)**. 2005. 137f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
14. JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana – Equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. 2006. 151f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

15. BENASSI, J. C. **O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação do processo de remediação de efluente de lixiviação de carvão mineral utilizando microesferas de quitosana.** 2004. 106f. Dissertação (mestrado em Biotecnologia), programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
16. LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. *Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça.* **Quim. Nova**, v.29, Nº 2, p. 247-250, 2006.
17. SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. *Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba.* **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.2, Nº 2, p. 123-127, 2007.
18. VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa.** 4. ed. Rio de Janeiro: Basset, J., 1981.
19. MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater.** Florida: CRC Press, 1996.
19. EPA. **United States Environmental Protection Agency.** Disponível em <<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>>. Acesso em junho de 2009.
20. MOLINA, F. F. **Biossorção aplicada a remoção de metais pesados de efluentes líquidos.** Disponível em <http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2007/relatorios/dcmm/dcmm_flavio_fernandes_molina.pdf>. Acesso em junho de 2009.